



TITLE:

ハードコアコロイド系における多分散性の効果(基研短期研究計画「構造不規則系におけるダイナミックス」報告,研究会報告)

AUTHOR(S):

森口, 一郎; 川崎, 恭治; 川勝, 年洋

CITATION:

森口, 一郎 ...[et al]. ハードコアコロイド系における多分散性の効果(基研短期研究計画「構造不規則系におけるダイナミックス」報告,研究会報告). 物性研究 1994, 62(2): 341-343

ISSUE DATE:

1994-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95319>

RIGHT:

ハードコアコロイド系における多分散性の効果

九州大学理学部 森口一郎、川崎恭治、川勝年洋

1986年に P.N.Pusey らは1成分ハードコア粒子系と見なせるコロイド分散系でガラス状態が得られると報告している[1]。コロイド分散系では粒子の大きさが数千オングストローム程度もあることから熱揺動の効果が小さく、アトムックな体系でみられる玉突に似たジャンプモーション[2]は極端に抑制されていると考えられる。一方、モード結合理論[3]はジャンプモーションを想定してない上にハードコア1成分系に対しては緩和のべき指数などが理論的に求められているため Pusey らの用いた体系はモード結合理論の検証に最適であると考えられる。実際、最近の実験からデバイワラー因子や遅い緩和の様子が任意パラメーターなしに理論と極めてよく一致することがわかっている[1]。よってこのような体系を計算機実験で再現し、実験では調べることの困難な個々の粒子の振る舞いに注目して理論的取扱いにとって有益な情報を引き出すことは意義あることと考えられる。また、Pusey らの実験で興味深いのは1成分でガラス状態を実現していることである。アトムックな体系では、1成分では安定なガラス状態は得られないことが計算機実験によって経験的に知られているため、最近10年間は2成分系での研究が大部分である[2]。

我々がコロイドを想定したモデルを完全な1成分で調べたところ、少なくとも今まで行った範囲内では安定なガラス状態を得ることができなかった。我々はこの原因を探るために粒子サイズの多分散性[4]とポテンシャルの固さに着目し今回の研究を行った。

粒子の運動は慣性項を落とした Langevin 方程式に従うものとし、粒子間ポテンシャルとしては Yukawa potential

$$\phi_{ij}(r) = \epsilon \frac{a_{ij}}{r} \exp\left(-\lambda \frac{r - a_{ij}}{a_{ij}}\right)$$

を用いた。ここで ϵ はエネルギーの単位、 $a_{ij} \equiv (a_i + a_j)/2$ 、 a_i は粒子 i の直径である。 $\tau_B = \xi \bar{a}^2 / \epsilon$ を時間スケールとした。 ξ は摩擦係数、 \bar{a} は平均粒子直径である。よく用いられるソフトコアポテンシャルでは温度と密度を独立に変化させることが出来ないのが今の問題については不適當である。多分散性 σ は粒子サイズの標準偏差と平均粒子サイズの比で定義した。

従来、体系がランダムな構造を保っているかどうかの判定には動径分布関数が用いられてきた。しかしこの方法では部分的に結晶化が進んでいる途中では結晶特有のピークが熱揺らぎに隠されるため、判定は非常に微妙なものとなる。特に粒子の直径が分散を持つ場合には完全に結晶化したとき以外は無力である。我々は体系がランダムな構造を保っているかどうかを判定する方法として次式で定義される bond-orientational order[5]を採用した。

$$G_l(r) = \frac{\langle P_l(\cos \theta_{ij}) \delta(r - r_{ij}) \rangle}{G_0(r)} \quad (l = 2, 4, 6, \dots)$$

$$G_0(r) = \langle P_0(\cos \theta_{ij}) \delta(r - r_{ij}) \rangle$$

P_l は l 次の Legendre 関数であり、 θ_{ij} は bond i と bond j のなす角、 r_{ij} は bond i と bond j の距離である。 $\langle \rangle$ は全てのペアについての平均と統計平均をとることを表す。 $G_l(r)$ は構造の異方性を距離の関数として表す。fig.1 に $G_6(r)$ の例を示す。構造がランダムなら $r \rightarrow$ 大で G_6 は 0、結晶構造をとると正なので、 $G_6(r = 3.0\bar{a})$ が数居値 0.05 以上になったときランダムな構造ではないとみなした。

fig.2 にシミュレーション時間内で得られた状態を示す。fig.1 の A,B は fig.2 の A,B に相当する。多分散性 σ は粒子サイズの標準偏差と平均粒子サイズの比で定義される。 $\sigma = 0.08$ 以上では少なくともシミュレーション時間内では結晶化は起こっていない。fig.3 に多分散性を変えたときの結晶化までの時間を示す。 $\sigma = 0.00$ (完全な単分散) の場合、結晶化までの時間は対応する実験の観測時間よりはるかに短く 2 桁以上も違うが、多分散性が増加するにつれ長くなり、 $\sigma = 0.07$ では実験の観測時間と同程度まで延びる。Pusey らは実験に用いられたコロイド系は **effective** に 1 成分と報告しているが、実際には多分散性 σ が 0.03 ~ 0.06 あり、この微少な多分散性が結晶化を遅らせていると考えられる。

またポテンシャルが十分ハードコアに近くないために結晶化が促進されているという可能性もあるため、**Hard Sphere Brownian Dynamics(HSBD)**[6] という新しい手法を用い、1 成分でシミュレーションを行ったが結晶化までの時間は延びず定性的に同一の結果を得た。

以上まとめとしては、シミュレーションの結果、純粋な 1 成分では安定なガラス状態は得られないという経験則を再確認した。さらに、粒子サイズの多分散性が数%でも準安定状態であるガラス状態を得る際には無視できないことがわかった。

- [1] P.N. Pusey and W. van Megen, *Nature* **320**, 340 (1986) ; W. van Megen and S.M. Underwood, *Phys. Rev. E* **47**, 248 (1993).
- [2] Y. Hiwatari, H. Miyagawa and T. Odagaki, *Solid State Ionics* **47**, 179 (1991).
- [3] W. Götze, in *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, J.P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin eds., (North-Holland, Amsterdam, 1991) ; 川崎 恭治, 日本物理学会誌 **48**, 869 (1993).
- [4] I. Moriguchi, K. Kawasaki and T. Kawakatsu, *J. Phys. II France* **3**, 1179 (1993).
- [5] P.J. Steinhardt, D.R. Nelson and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983) ; R.M. Ernst, S.R. Nagel and G.S. Grest, *Phys. Rev. B* **43**, 8070 (1991).
- [6] D.M. Heyes and J.R. Melrose, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics* **46**, 1 (1993).

Fig.1 — bond-orientational order $G_6(r)$ 。破線は $\sigma = 0.05$ 実線は $\sigma = 0.08$ 。無次元化された数密度は $\rho^* = N\bar{a}^3/V = 0.802$ 。Vは体系の体積。粒子数 254。

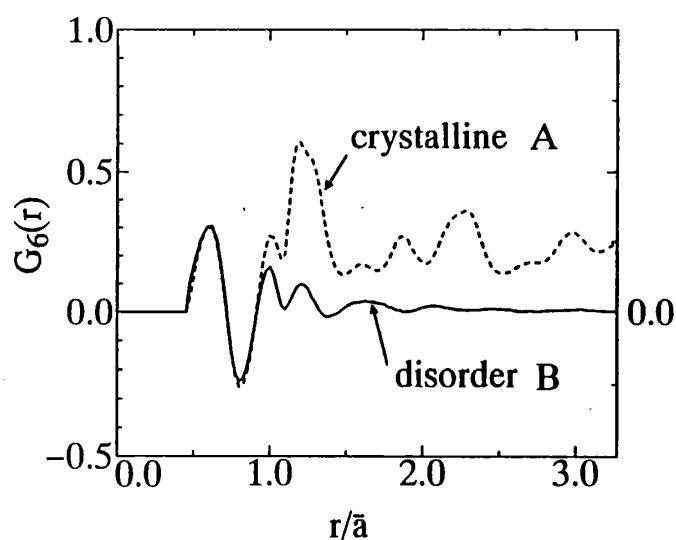


Fig.2 — シミュレーション時間内で得られた状態図。○は構造がランダムであることを示す。■は結晶状態あるいは結晶状態が支配的であることを示す。△は結晶状態になるかランダムな構造を保つかが初期状態に依存することを示す。ランダムな状態と結晶状態の境界の目安は斜線で示してある。粒子数 254。A,B の最終状態での $G_6(r)$ は fig.1 の A,B である。

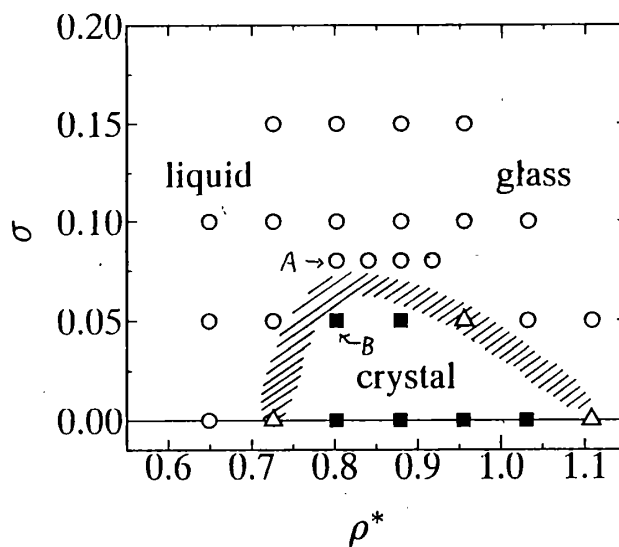


Fig.3 — ランダムな構造ではなくなるまでの時間。 $G_6(r = 3.0\bar{a})$ が 0.05 を越えたとき、ランダムな構造ではないとみなした。 $\rho^* = N\bar{a}^3/V = 0.802$ 、粒子数 254。

